

2.р. 14516-95

### 11. МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

#### 11.1. Операции поверки

11.1.1. Настоящий раздел устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок хроматографа. Периодическая поверка хроматографа проводится один раз в год.

При выполнении поверки должны быть выполнены операции (согласно ГОСТ 8.485-83, указанные в табл.11.1.

Таблица 11.1

Наименование операции	Номера пунктов раздела "Методика поверки"
1. Внешний осмотр	11.4.1
2. Опробование (проверка уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевой линии)	11.4.2
3. Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала (высоты или площади и времени удерживания хроматографического пика)	11.4.3
4. Определение значения предела детектирования	11.4.3
5. Определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа	11.4.4
6. Определение погрешности коэффициента деления выходного сигнала усилителей ПИД, ПОД и аттенюатора	11.4.5
7. Проверка функционального преобразователя температура-напряжение	11.4.6

11.1.2. При наличии у потребителя аттестованной в установленном порядке методики выполнения измерений (МВИ) хроматографом во время эксплуатации выполняются операции 1,2,7 табл.11.1, а также определяется стабильность градуировочной характеристики согласно аттестованной МВИ. Операция 5 табл.11.1 на заводе-изготовителе выполняется при периодических испытаниях.

#### 11.2. Средства поверки

11.2.1. При проведении поверки должны применяться приборы и оборудование, указанные в табл.11.2. Допускается использование вместо указанного в табл.11.2 оборудование и приборы с аналогичны-

Исп. № дубл. Подп. и дата  
Взам. инв. №  
Центр. и дата

--	--	--	--

ми техническими характеристиками.

Таблица 11.2

Наименование и тип	Документ, чертеж	Технические характеристики
Металлическая линейка	ГОСТ 427-75	0-300 мм
Потенциометр КСП-4	ГОСТ 7164-78	0-10 Мв, кл. точн. 0,5
Лупа иамерительная ЛИ-3-10X	ГОСТ 25705-83	цена деления 0,1 мм
Секундомер механический СДС пр 1-2	ГОСТ 5072-79	0-30 мин, кл. точн. 2,0
Микрошприц типа МШ-10М	БЕ2.883.106 ТУ	объем $10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ погрешность $\pm 1\%$
Источник тока ИТ-12	ТУ 25-11-1331-78	$1 \cdot 10^{-12} - 9,99 \cdot 10^{-7} \text{ А}$ , погрешность $\pm 1\%$
Вольтметр В7-28	Тг2.710.003 ТУ	0-10 В, погрешность $U_{\text{н}}$ $\pm (0,025 + 0,005 \cdot \dots) \cdot U_{\text{н}}$ $U_{\text{х}}$
Весы лабораторные двух- приаменные ВЛДЦ-100	ТУ 25-06-1391-77	-
Пипетки	ГОСТ 20292-74	кл. точн. 2
Колбы мерные	ГОСТ 1770-74	кл. точн. 2
Бюретки типа 1	ГОСТ 20292-74	кл. точн. 2, номиналь- ное значение объема $10, 50, 100 \text{ см}^3$
Манометр образцовый МО 11202	ГОСТ 8521-72	кл. точн. 0,4; диапазон от 0 до 0,6 МПа
Барометр анероид БАММ-1	ТУ 25-04-1618-72	диапазон от 80 до 110 кПа
Термометр лабораторный ТЛ-4, №2	ГОСТ 215-73	цена деления 0,1 °С, диапазон 0 до 55 °С
Магазин сопротивлений Р4830/1	ТУ 25.04-3919-80	диапазон от 0 до 12222,21 Ом, кл. точн. 0,02
Источник питания постоян- ного тока Е5-46	З.233.220	диапазон от 0,01 до 9,99 В, нестабиль- ность 0,01%

Подп. и дата

Име. № дубл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

Ив. № подл.

Наименование и тип	Документ, чертеж	Технические характеристики
Вольтметр В7-27	Тг2.710.005	Диапазон измерений от минус 30 до 100 °С, погрешность ±2 °С

11.2.2. При проведении поверки должны применяться материалы и реактивы, указанные в табл.11.3.

Таблица 11.3

Контрольное вещество	Растворитель	Массовая концентрация компонента, мг.см <sup>-3</sup>
Метафос ГСО 1854-80	Гексан ТУ 6-09-3375-78	1.10 <sup>-1</sup> , 1.10 <sup>-2</sup>
Линдан ГСО 1855-80	то же	5.10 <sup>-3</sup>
Гептан ГСО 2584-83	Октан ТУ 6-09-661-76	1.10 <sup>-1</sup>

Контрольные смеси в соответствии с табл.11.3 должны быть приготовлены в соответствии с методикой приготовления смесей, приведенной в приложении 1, контрольные вещества при этом необходимо использовать со степенью чистоты, предусмотренной в ГОСТ 13867-68 и указанной в выпускных аттестатах.

Проверка производится на колонках хроматографа длиной от 0,4 до 2 м, заполненных адмогелем А-1 марки "хч", фракция от 0,25 до 0,5 мм (п.11.4.2), хроматоном N-AWDMCS фракция от 0,16 до 0,25 мм покрытым 5 % раствором силикона SE-30 (п.11.4.3).

### 11.3. Условия поверки и подготовка к ней

11.3.1. При проведении проверки хроматографа должны соблюдаться следующие условия:

- 1) температура окружающего воздуха (20±5) °С;
- 2) относительная влажность окружающего воздуха (30-80) %;
- 3) атмосферное давление (84,0-106,7) кПа;
- 4) напряжение переменного тока (220±5) В;
- 5) частота переменного тока (50±1) Гц;
- 6) механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, выбросы и кратковременные пропадания напряжения сети должны

отсутствовать.

11.3.2. Перед проведением поверки хроматограф должен быть подвергнут техническому обслуживанию по п.п.8.2.3 - 8.2.8 с последующей выдержкой при максимальных режимах работы в течение не менее 48 ч.

11.4. Проведение поверки

11.4.1. При проведении внешнего осмотра должно быть установлено соответствие комплектности хроматографа комплекту поставки согласно 214.2.840.030 ФО, а также исправность механизмов и крепежных деталей, отсутствие механических повреждений корпуса, крышек, лицевых панелей, регулировочных и соединительных элементов и устройств, четкость маркировки, нарушающих работу хроматографа или затрудняющих поверку.

11.4.2. Для проверки уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевой линии к разьему Выход хроматографа подключить аттенуатор с потенциометром, например, КСП-4. Подготовка аттенуатора к работе заключается в установке переключателя в положение, соответствующее выбранному каналу измерения, переключателя ПОЛЯРН, в положение, соответствующее полярности входного сигнала, ручкой КОМПЕНС - перо потенциометра в начало диаграммной ленты потенциометра.

Хроматограф включить, задать режим проверки согласно 214.2.840.030 ИЭ в соответствии:

- 1) с табл.11.4 - для детекторов модулей МН, МК;
- 2) с табл.11.4а ( режим 1) - для детекторов модулей ДТД, ПИД/ДТД ЭЗД/ТИД, ФИД, режимы проверки детекторов ПИД и ЭЗД данных модулей соответствуют режимам проверки детекторов ПИД и ЭЗД модуля МК.

Колонки насадочные длиной до 0,5 м, заполненные алюмогелем фракции от 0,25 до 0,50 мм, откондиционированные в хроматографе в течение не менее 8 ч при температуре 300 °С. При проверках с модулями МН, ДТД должны быть установлены две колонки. При проверке ДТД использовать газ-носитель гелий, при проверке других детекторов - азот. На неиспользуемые детекторы модулей должны быть установлены заглушки. Все подключения должны быть выполнены в соответствии с 114.2.840.030 ИЭ.

Установить чувствительный предел усилителей ПИД, ПИД (переключатель ОСЛАБ аттенуатора в положение "X1"), предполагаемый коэффициент детенния аттенуатора - "X1", скорость диаграммной ленты потенциометра - не менее 600 мм.ч<sup>-1</sup>. Режим анализа для конкретного хроматографа подбирается оптимальным и может отличаться от указанных в

Изм. № дубл. Подп. и дата  
Взам. инв. №  
Подп. и дата  
Изм. № подл.

--	--	--	--	--

табл. 11.4 и 11.4а.

Оптимальный режим анализа занесен в раздел 2.4 формуляра 214.2.840.030 00.

Таблица 11.4

-----  
 Наименование параметров :                      Значение параметров  
 режима хроматографа : -----  
 : ПИД : ЭЗД : ПОД-Р : ПОД-S  
 -----

Температура термостатов, °С:

испарителей	150	250	250	250
колонок	50	200	200	200
детекторов	160	250	210	210

Модуль МН

Расход газа-носителя по магистралям, см<sup>3</sup>.мин<sup>-1</sup>:

"ГАЗ-Н1"	20	20	20	20
"ГАЗ-Н2"	20	20	20	20
"ГАЗ-Н3"	0	40	40	40

Расход водорода, см<sup>3</sup>.мин<sup>-1</sup>

120±20	120±20	120±20	120±20
--------	--------	--------	--------

Расход воздуха, см<sup>3</sup>.мин<sup>-1</sup>

660±80	660±80	660±80	660±80
--------	--------	--------	--------

Модуль МК

Расход газа-носителя по магистралям, см<sup>3</sup>.мин<sup>-1</sup>:

"ГАЗ-Н1"	20	20	30	30
"ГАЗ-Н2"	0	0	0	0
"ГАЗ-Н3"	0	30	0	0

Расход водорода, см<sup>3</sup>.мин<sup>-1</sup>

30±5	0	60±20	60±20
------	---	-------	-------

Расход воздуха, см<sup>3</sup>.мин<sup>-1</sup>

300±30	0	70±20	70±20
--------	---	-------	-------

Изм. № подл.    Подл. и дата    Изм. № доп.    Изм. и дата    И дата

Таблица 11.4а

Наименование параметров	Значения параметров при проверках	
	режим 1	режим 2
<u>ДП</u>		
Температура термостатов, °С :		
колонок	50	50-60
детектора	150	150
испарителя	150	150
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup>	20	20
Температура спиралей, °С	250-260	250-260
Проба	-	С7, 1мг.мл <sup>-1</sup>
<u>ТИД</u>		
Температура термостатов, °С:		
колонок	50	200±10
детектора	270	320±30
испарителя	250	250
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup>	20	20±5
Расход водорода, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup>	16±2	16±2
Расход воздуха, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup>	200±20	200±20
Проба	-	азобензол - 1.10 <sup>-2</sup> мг.мл <sup>-1</sup>
	-	метафос - 1.10 <sup>-2</sup> мг.мл <sup>-1</sup>
<u>ФИД</u>		
Температура термостатов, °С:		
колонок	50	50-60
детектора	70	70
испарителя	100	100
Расход газа-носитель, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup>	10	10
Проба	-	бензол в октане, 0.1 мг.мкл <sup>-1</sup>

Через 2 ч после задания соответствующего режима проигвести за-

Подп. и дата  
 Инв. № дубл.  
 Взам. инв. №  
 Инв. № подл.  
 Подп. и дата

пись шумов на диаграммную ленту потенциометра в течение 10 мин для каждого детектора.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа в А определить по формуле:

$$\Delta X' = \frac{\Delta X' \cdot I_{вх} \cdot K_u}{U_{вых}} \quad (11.1)$$

где  $\Delta X'$  - максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с, причем одиночные возмущения нулевого сигнала длительностью не более 1 с на половине амплитуды возмущения не учитываются, В;

$I_{вх}$  - значение входного тока усилителя соответствующее верхнему пределу используемого диапазона измерений усилителя, для: ПИД -  $2,0 \cdot 10^{-9}$  А; ПОД1 -  $1,4 \cdot 10^{-8}$  А, ПОД2 -  $0,8 \cdot 10^{-8}$  А; ЭЗД -  $1,5 \cdot 10^{-9}$  А;

$K_u$  - коэффициент деления выходного сигнала attenuатором;

$U_{вых}$  - значение выходного напряжения усилителя, соответствующее верхнему пределу используемого диапазона измерений усилителя для ПИД, ПОД - 8 В; для ЭЗД напряжение на ионизационной камере (В), измеренное вольтметром В7-28 между контактами 18 и 6 разъема ВЫХОД хроматографа или по показанию индикатора хроматографа канала ЭЗД.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала ДТП определяется по формуле:

$$\Delta X = \frac{\Delta X'}{K} \quad (11.1a)$$

где,  $K=1000$  - коэффициент усиления усилителя ДТП.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала не должен быть более для детекторов:

- 1) пламенно-ионизационный детектор (ПИД) -  $2 \cdot 10^{-14}$  А;
- 2) электронно-захватный детектор (ЭЗД) -  $1 \cdot 10^{-12}$  А;
- 3) пламенно-фотометрический детектор (ПОД) -  $2 \cdot 10^{-11}$  А;
- 4) детектор по теплопроводности (ДТП) -  $2 \cdot 10^{-7}$  В;
- 5) фотоионизационный детектор (ФИД) -  $1 \cdot 10^{-13}$  А;

Изм. № подл. Подп. и дата. Взам. инв. №. Инв. № дубл. Подп. и дата.

б) термоионный детектор (ТИД) -  $2 \cdot 10^{-13}$  А;

За дрейф нулевого сигнала принять изменение сигнала детекторов ПИД, ПИД1, ПИД2, ЭЗД за 1 час. Контроль произвести по вольтметру хроматографа газового или по ленте потенциометра. Расчет значения дрейфа нулевого сигнала производить по формуле 11.1, 11.1а (где  $\Delta X'$  - изменение сигналов детекторов).

Дрейф нулевого сигнала не должен быть более:

- 1) с ПИД -  $2 \cdot 10^{-13}$  А.ч<sup>-1</sup>;
- 2) с ЭЗД -  $8 \cdot 10^{-11}$  А.ч<sup>-1</sup>;
- 3) с ПИД -  $4 \cdot 10^{-10}$  А.ч<sup>-1</sup>;
- 4) с ДТП -  $2 \cdot 10^{-2}$  В.ч<sup>-1</sup>;
- 5) с ФИД -  $2 \cdot 10^{-11}$  А.ч<sup>-1</sup>;
- 6) с ТИД -  $2 \cdot 10^{-11}$  А.ч<sup>-1</sup>;

11.4.3. Для определения значения предела детектирования и относительного среднего квадратического отклонения (СКО) высот, площадей пиков и времени удерживания осуществить следующие операции.

При проверке ДТП использовать газ-носитель гелий, при проверке других детекторов - азот. Колонки насадочные длиной до 2,5 м, заполненных хроматоном N - AWDMCS фракция от 0,16 до 0,25 мм, с 5 % силикона SE-30.

При проверке детекторов ЭЗД, ПИД модуля МН выход рабочей колонки должен быть подключен к среднему входному штуцеру мультidetектора, а газопровод 114.6.457.229 к свободному от снятой колонки входному штуцеру мультidetектора.

Подключить к хроматографу аттенуатор, потенциометр и задать режим проверки согласно 214.2.840.030 ИЭ в соответствии:

- 1) с табл. 11.5 - для детекторов модулей МН, МК;
- 2) с табл. 11.4а (режим 2) - для детекторов модулей ДТП, ПИД/ДТП, ЭЗД/ТИД, ФИД, режимы проверки детекторов ПИД и ЭЗД данных модулей соответствуют режимам проверки детекторов ПИД и ЭЗД модуля МК.

Скорость диаграммной ленты потенциометров -  $1800$  мм.ч<sup>-1</sup>. Объем вводимой пробы ( $2 \pm 1$ ) мкл.

Подп. и дата

Изм. № дубл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

Изм. № подл.

Таблица 11.5

Наименование параметров | Значение параметров для детекторов  
 режима хроматографа |  
 ПИД-1: ПИД-2: ЭЗД : ПОД-Р: ПОД-S:

Температура термостатов, °С:					
испарителей	150	150	250	250	250
колонок	50±10	50±10	200±10	200±10	200±10
детекторов	160±10	160±10	270±10	210±10	210±10
Контрольная смесь	гептан-октан	диндан-	метафос-	гексан	
			-гексан		
Концентрация контрольного вещества (Сн), мг.см <sup>-3</sup> для определения СКО	1	1	5.10 <sup>-4</sup>	1.10 <sup>-2</sup>	-
Концентрация контрольного вещества (Сн), мг.см <sup>-3</sup> для определения детектирования	1	1	1.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>-2</sup>	1.10 <sup>-2</sup>

Модуль МН

Расход газа-носителя по магистралям, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup> :					
"ГАЗ-Н1"	30	65±5	10	30	60
"ГАЗ-Н2"	65±5	30	12±2	35±5	65±5
"ГАЗ-Н3"	0	0	12±2	35±5	65±5
Расход водорода, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup>	120±20	120±20	-	120±20	120±20
Расход воздуха, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup>	660±80	660±80	-	660±80	660±80
Рабочая колонка	1	2	1	1	1

Модуль МК

Расход газа-носителя по магистралям, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup> :					
"ГАЗ-Н1"	30	-	10	30	60
"ГАЗ-Н2"	30	-	0	0	0
"ГАЗ-Н3"	0	-	0	0	0
Расход водорода, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup>	30±5	-	0	60±20	60±20

Инв. № подл. Подп. и дата  
 Инв. № дубл. Подп. и дата  
 Инв. № инв. Подп. и дата  
 Инв. № подл. Подп. и дата

Продолжение табл. 11.5

Наименование параметров режима хроматографа	Значение параметров для детекторов				
	ПВД-1:	ПВД-2:	ЭЗД:	ПВД-Р:	ПВД-С:
Расход воздуха, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup>	300±50	-	0	70±20	70±20
Рабочая колонка	1	-	1	1	1

Через 2 ч после задания режима хроматографа ввести в колонку, соответствующую проверяемому детектору, контрольную смесь не менее десяти раз при помощи дозатора автоматического ДАЖ-2М или микропипетки МШ-10 в зависимости от проверяемой модели хроматографа и определить относительное СКО высот (высот и площадей для моделей хроматографа с ПК) и времени удерживания последних десяти пиков, соответствующих контрольному веществу в соответствующем канале (кроме ПВД-С), автоматически по индикатору хроматографа или ПК и вручную по ленте потенциометра, при этом высоту пиков  $h$  (мм), измерить с помощью линейки, время удерживания  $t$  (с) - с помощью секундомера. Допускается определять СКО с помощью ПК только по каналу ЭЗД. При расчете СКО по диаграммной ленте определить средние арифметические значения  $h$  и  $t$ , допускается из результатов испытаний исключить аномальные результаты наблюдений. Для этого, определить СКО выходных сигналов  $\delta'h$  и  $\delta't$  по формулам:

$$\delta'h = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}{n-1}}; \quad (11.2)$$

$$\delta't = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}; \quad (11.3)$$

Подп. и дата  
Инв. № дубл.  
Взам. инв. №  
Полт. и дата  
Инв. № подл.

Найти для результатов максимально отличающихся от результатов наблюдений, полученных в данной серии анализов соотношения  $V_{hi}$ ,  $V_{ti}$  по формулам:

$$V_{hi} = \frac{|\bar{h} - h_i|}{\delta'_h}; \quad (11.4)$$

$$V_{ti} = \frac{|\bar{t} - t_i|}{\delta'_t}; \quad (11.5)$$

Результаты расчетов сравнить с величиной  $\beta$ , взятой из табл.11.6 по числу наблюдений (n).

Таблица 11.6

	n	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3
	$\beta$	2,29	2,23	2,18	2,11	2,03	1,94	1,82	1,67	1,46	1,15

Если  $V_{hi} > \beta$ ,  $V_{ti} > \beta$ , то результат наблюдений  $h_i$ ,  $t_i$  аномален и может быть исключен из дальнейших расчетов. С учетом исключения аномальных результатов наблюдений рассчитать средние арифметические значения высот пиков и времен удерживания и определить относительное СКО для каждого детектора по формулам:

$$\delta_h = \frac{100}{\bar{h}} \sqrt{\frac{\sum (h - h_i)^2}{i-n}} \cdot \frac{1}{n-1} \% , \quad (11.6)$$

Инв. № подл.    Инв. № инв.    Инв. № дубл.    Подп. и дата

$$\delta_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{t} - t_i)^2}{n-1}} \% \quad (11.7)$$

Перед истечением срока выхода на режим необходимо провести серию технологических анализов с целью устранения влияния частичного поглощения контрольного вещества сорбентом колонки, но не более десяти анализов. При этом определить параметры пика для обработки и определения СКО, оптимальный коэффициент деления аттенюатора (значенке высоты хроматографического пика, соответствующего контрольному веществу, должно превышать 40% шкалы потенциометра), устанавливаемый переключателями коэффициента деления аттенюатора "X1" - "X1024" и ОСЛАБ. Ввод контрольной смеси следует выполнить, придерживаясь единой воспроизводимой методики, т.е. сохраняя объем пробы и микрошприц, темп ввода, время нахождения иглы в испарителе и др. Для определения предела детектирования измерить по диаграммной ленте высоты пиков  $h$  (мм) и с помощью лупы ширину пиков на половине его высоты  $\tau_{05}$  (мм), пересчитать ширину пиков в секундах ( $\mu$ ) по формуле:

$$\mu = \frac{\tau_{05}}{0,5} \quad (11.8)$$

Вычислить средние арифметические значения  $\bar{h}$  и  $\bar{\mu}$  из числа нормальных наблюдений.

Предел детектирования рассчитать по формуле:

$$C_{min,p} = \frac{2 \cdot \Delta X' \cdot 10^{-6} \cdot V_g \cdot C_n \cdot C_0}{\bar{\mu} \cdot M \cdot \bar{h}} \text{ г.с}^{-1}, \quad (11.9)$$

где  $\Delta X'$  - уровень флуктуационных шумов, измеренный согласно п.11.4.2, по диаграммной ленте в мм;

$M$  - коэффициент деления аттенюатора, установленный при

Инв. № подл. Подл. и дата. Взам. инв. №. Инв. № дубл. Подл. и дата.

измерении  $h$ ;

$S_o$  - коэффициент, учитывающий содержание фосфора и серы в метафосе при проверке ПВД, ТВД равный соответственно 0,118 и 0,122.

Предел детектирования и относительное СКО не должны быть более значений, указанных для соответствующих каналов в табл.11.7.

Таблица 11.7

Детектор	Предел детектирования	Относительное СКО, %
ПВД	$5 \cdot 10^{-12}$ г.с <sup>-1</sup>	2
ЗВД	$5 \cdot 10^{-14}$ г.с <sup>-1</sup>	4
ПВД-Р	$2 \cdot 10^{-12}$ гР.с <sup>-1</sup>	6
ПВД-S	$2 \cdot 10^{-11}$ гS.с <sup>-1</sup>	-
ДТИ	$5 \cdot 10^{-9}$ г.с <sup>-1</sup>	2
ФВД	$1 \cdot 10^{-12}$ г.с <sup>-1</sup> по бензолу	5
ТВД	$5 \cdot 10^{-14}$ г.с <sup>-1</sup> по фосфору в метафосе	4
ТВД	$5 \cdot 10^{-13}$ г.с <sup>-1</sup> по азоту в азобензоле	4

11.4.4. Для определения значения изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы при фиксированной концентрации контрольного вещества осуществить следующим образом. В начале и конце 48 ч непрерывной работы хроматографа не менее пяти (n) раз ввести контрольную смесь и определить при этом высоту (высоту и площадь для моделей хроматографа с персональным компьютером) пиков и время удерживания для одного из детекторов ПВД-1, ЗВД, ПВД-Р согласно п.11.4.3, определить средние арифметические значения высоты пиков ( $h_o$ ,  $h_t$ ) и времени удерживания ( $t_o$ ,  $t_t$ ).

С определить значение систематического изменения выходного сигнала ( $\delta_{ht}$ ,  $\delta_{tt}$ ) за 48 ч непрерывной работы по формулам:

$$\delta_{ht} = \frac{\bar{h}_o - \bar{h}_t}{\bar{h}_o} \cdot 100 \% , \quad (11.10)$$

Изм. № подл. Подл. и дата. Взам. инв. №. Инв. № дубл. Подл. и дата

$$\delta_{tt} = \frac{\bar{t}_0 - \bar{t}_t}{\bar{t}_0} \cdot 100 \% \quad (11.11)$$

Значение отклонения выходного сигнала за 48 ч не должно быть более, для:

- 1) с ПИД -  $\pm 5 \%$ ;
- 2) с ЭЗД -  $\pm 10 \%$ ;
- 3) с ПОД -  $\pm 10 \%$ ;
- 4) с ДТП -  $\pm 5 \%$ ;
- 5) с ФИД -  $\pm 10 \%$ ;
- 6) с ТИД -  $\pm 10 \%$ ;

11.4.5. Определение значения относительной погрешности деления выходного сигнала каналов ПИД1, ПИД2, ПОД-S, ПОД-R и аттенюатора осуществить следующим образом.

Подключить к разъему Выход хроматографа аттенюатор, а к выходу аттенюатора вольтметр В7-28. Отсоединить кабель усилителя ПИД от разъема ПИД1 мультidetектора и подсоединить к источнику малых токов ИТ-12. Установить нулевой выходной ток ИТ-12. Переключатель аттенюатора ОСЛАБ установить в положение "x32", переключатель коэффициента деления в положение "x128", переключатель входов соответствующего канала в положение "ПИД-1".

Подстроечным резистором КОМПЕНС аттенюатора установить выходное напряжение по вольтметру В7-28, равное  $(0 \pm 0,01) \text{ мВ}$ .

Установить чувствительный предел измерения усилителя М1-1 (ручка ОСЛАБ аттенюатора в положение "-x1"). Вольтметром В7-28 измерить напряжение ( $L_0$ ) на выходе аттенюатора. Установить выходной ток ИТ-12- $2 \cdot 10^{-9} \text{ А}$  ( $I_1$ ). Измерить напряжение ( $L_{11}$ ) на выходе аттенюатора. Переключить усилитель на грубый предел на время от 1 до 3 с, затем вернуть его в выходное состояние. Зарегистрировать показания вольтметра ( $L_{12}$ ). Операцию повторить 5 раз, затем вычислить среднее арифметическое значение показаний вольтметра ( $L_1$ ).

Установить грубый предел измерения усилителя М2-32 (ручка ОСЛАБ в положение "x32"). Установить выходной ток ИТ-12- $2 \cdot 10^{-9} \text{ А}$  ( $I_2$ ). Произвести описанные выше операции для значения тока и определить среднее арифметическое значение новых показаний вольтметра ( $L_2$ ).

Изд. и дата

Изм. № докл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

Изм. № подл.

Относительную погрешность деления выходного сигнала ( $\delta M$ ) определить по формуле:

$$\delta M = \left(1 - \frac{L_2 \cdot M_2 \cdot I_1}{M_1 \cdot I_2 (L_1 - L_0)}\right) \cdot 100\% \quad (11.12)$$

Повторить измерения для остальных каналов ПИД2, ПФД-Р, сделав при этом соответствующие переключения ИТ-12 и аттенуатора. Отключить аттенуатор от разъема ВЫХОД хроматографа. На контакты 5, 6 разъема X1 аттенуатора относительно контактов 16, 6 подать напряжение  $(15 \pm 0,1)$ В на контакты 7, 15 относительно контактов 16, 6 напряжение минус  $(15 \pm 0,1)$ В.

Переключатель каналов аттенуатора установить в положение ПИД-1, переключатель коэффициентов деления в положение "x1" ( $M_1'$ ). Подстроечным резистором КОМПЕНС аттенуатора установить выходное напряжение по вольтметру В7-28 равное  $(0 \pm 1)$ мВ, после чего к контактам 17, 10 относительно контактов 6, 16 подключить источник напряжения постоянного тока типа Б5-46. Переключатель Б5-46 установить в положение 0,2В, измерить вольтметром В7-28 напряжение на выходе Б5-46 ( $U_1$ ). Измерить напряжение на выходе аттенуатора ( $L_{11}'$ ). На короткое время изменить коэффициент деления аттенуатора и затем вернуть к исходному значению. Зарегистрировать показания вольтметра на выходе аттенуатора ( $L_{12}'$ ). Операцию повторить пять раз и затем определить среднее арифметическое значение показаний вольтметра ( $L_1'$ ).

При каждом значении коэффициента деления сигнала ( $M_1'$ ) провести описанные выше операции и определить средние арифметические значения показаний вольтметра ( $L_1'$ ) при соответствующих им значениях напряжений ( $U_1$ ). Соответствие положений переключателя выходного напряжения источника Б5-46 положению переключателя коэффициентов деления аттенуатора приведено в табл. 11.8.

Относительную погрешность деления сигнала ( $\delta M_1'$ ) аттенуатора следует определить по формуле:

$$\delta M_1' = \left(1 - \frac{L_1' \cdot M_1' \cdot U_1}{L_1' \cdot M_1' \cdot U_1}\right) \cdot 100\% \quad (11.13)$$

Таблица 11.8

-----

Положение переключателя выход- | Положение переключателя коэффици-  
ного напряжения источника Б5-46 | ентов деления аттенюатора

-----

0,2		x1
0,2		x2
0,4		x4
0,8		x8
1,6		x16
3,2		x32
6,4		x64
6,4		x128
8,0		x256
9,0		x512
9,0		x1024

-----

Значение погрешности деления выходного сигнала не должно быть более  $\pm 1,5\%$ .

Примечание.

Допускается формировать требуемые токи на входе усилителей при помощи резисторов ( $R_{эт}$ ), аттестованных по величине сопротивлений с точностью  $\pm 0,5\%$ , источника постоянного напряжения типа Б5-46 и вольтметра типа Щ1516 для измерения напряжения источника питания (U). При этом один вывод источника питания соединяется с экраном входного кабеля усилителя, а другой вывод через резистор со входом усилителя. Величина входного тока определяется как частное от деления значения напряжения (U) на значение сопротивления ( $R_{эт}$ ). Значение сопротивления при контроле ПИД  $10 \text{ Ом} \pm 20\%$ , при контроле ПФД -  $100 \text{ МОм} \pm 10\%$ . Диапазон напряжений источника питания при контроле ПИД от 1 до 300 В, при контроле ПФД - от 1 до 100 В.

11.4.6. Для определения коэффициента преобразования функционального преобразователя температура-напряжение осуществить следующие операции.

Подп. и у. а

Изм. № дубл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

Изм. № подл.

Отсоединить провода, идущие к рабочим ЭСП термостатов (открыть винты от колодки для термостата колонок, снять разъем с модуля и проводами сечением  $0,5 \text{ мм}^2$  и длиной не более 1 м подсоединить вместо ЭСП магазин сопротивлений P4830/1, к выходу соответствующего преобразователя (разъем ВЫХОД) подсоединить вольтметр В7-28. Задать последовательно для каждого преобразователя магазином сопротивления соответствующие температурам (Т) 50, 100, 200, 300, 400 °С для ЭСП градуировка 100П по ГОСТ 6651-78 соответственно 119,71; 139,10; 177,03; 213,78; 249,36 Ом. На вольтметре зафиксировать напряжение (U) в мВ, которое должно находиться в пределах определенных по формуле:

$$U = T (20 \pm 0,05). \quad (11.15)$$

Рабочие ЭСП проверяются в составе термостатов по одной точке при температуре окружающей среды. Во время проверки следить за температурой в зоне панели преобразователя хроматографа, она не должна изменяться более чем на  $\pm 5$  °С за время испытаний.

Хроматограф перед проверкой рабочего ЭСП должен находиться в выключенном состоянии не менее 24 часов.

Температура, измеренная в термостатах, через 5 мин после включения хроматографа должна отличаться от показателей термометра, измеряющего температуру окружающей среды помещения, не более, чем на  $\pm 0,5$  °С.

### 11.5. Оформление результатов поверки

11.5.1. Результаты поверки необходимо занести в формуляр 214.2.840.030 Ф0 и заверить подписью поверителя, кроме того при проведении периодической поверки оформить протокол (приложение 2), который хранится вместе с хроматографом. Хроматограф, не выдержавший поверку, к эксплуатации не пригоден, о чем необходимо произвести запись в 214.2.840.030 Ф0, а хроматограф подвергнуть ремонту.

Подп. и И. а

Мин. № дубл.

Взам. № дубл.

Подп. и дата

Мин. № подл.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОНТРОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

1. Контрольные вещества и растворитель выдержать в течение 2 ч в помещении, где готовятся смеси.

2. Температура окружающего воздуха при приготовлении контрольных смесей  $(20 \pm 2)$  °С.

3. Определить массу тщательно вымытой и высушенной мерной колбы вместимостью  $100 \text{ см}^3$  в граммах ( $m_1$ ) с погрешностью  $\pm 0,1$  мг.

4. Для приготовления исходных растворов с максимальными концентрациями  $1,0 \text{ мг.см}^{-3}$  для пестицидов и  $10,0 \text{ мг.см}^{-3}$  для гептана контрольные вещества в количестве  $\sim 0,1$  г и  $\sim 1,0$  г соответственно поместить в мерную колбу и определить массу колбы с контрольным веществом в граммах ( $m_2$ ) с погрешностью  $\pm 0,1$  мг.

4.1. Массу контрольного вещества ( $m_i$ ) определить по формуле:

$$m_i = m_2 - m_1 \quad (1)$$

4.2. В колбу с взвешенным контрольным веществом внести  $(20 \pm 3) \text{ см}^3$  растворителя, тщательно перемешать и разбавить растворителем до круговой риски так, чтобы нижний край мениска касался верхнего края отметки шкалы. Содержимое колбы тщательно перемешать.

4.3. Рассчитать массовую концентрацию приготовленных растворов по формуле:

$$C_0 = \frac{m_i}{V} \quad (2)$$

где  $m_i$  — масса растворенного контрольного вещества, г;

$V$  — объем приготовленного раствора,  $\text{см}^3$ .

5. Из исходных растворов методом последовательного разбавления готовить контрольные смеси с меньшими массовыми концентрациями контрольного вещества.

5.1. Рассчитать объем ( $V_2$ ) контрольного вещества концентрацией  $C_0$  (п.4.3), необходимый для приготовления раствора с заданной концентрацией  $C_x$ , по формуле:

$$V_2 = \frac{C_x \cdot V_3}{C_0} \quad (3)$$

где  $V_3$  — объем приготовленной контрольной смеси с массовой концентрацией  $C_x$ ,  $\text{см}^3$ .

5.2. В мерную колбу вместимостью  $V_3$  перенести с помощью пипетки

Подп. и дубл.

№ дубл.

Инв. №

Взам. инв. №

Подп. и дата

Инв. № подл.

рассчитанный объем ( $V_2$ ) и разбавить по способу, указанному в п.4.2.

6. Исходные растворы стабильны при хранении в холодильнике при температуре 0-5 °С в плотно закрытой посуде в течение одного года. Контрольные растворы готовят непосредственно перед применением, они могут храниться в холодильнике не более 30 дней.

7. Все работы по приготовлению контрольных растворов проводить соблюдая правила по технике безопасности при работе с пестицидами, являющимися токсичными веществами 2-го класса опасности, правила по технике безопасности с легковоспламеняющимися растворителями и правила личной гигиены в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004-85 и ГОСТ 12.1.007-76.

Инв. № подл. Подп. и дата  
 Инв. № дубл.  
 Взам. инв. №  
 Дата и дата  
 Инв. № подл.


ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ПРОТОКОЛ  
поверки хроматографа, принадлежащего

наименование организации \_\_\_\_\_  
 Тип хроматографа \_\_\_\_\_ Детектор \_\_\_\_\_  
 Изготовитель \_\_\_\_\_ Год изготовления \_\_\_\_\_  
 Порядковый номер по системе нумерации предприятия-изготовителя \_\_\_\_\_

Наименование и номера блоков \_\_\_\_\_  
 Условия поверки:  
 температура окружающего воздуха \_\_\_\_\_ (°C);  
 атмосферное давление \_\_\_\_\_ кПа;  
 относительная влажность \_\_\_\_\_ %;  
 напряжение питания \_\_\_\_\_ В;

1. Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Наименование параметра	Значение параметра	
	по паспорту	действительные

2. Определение значения предела детектирования

Значение выходного сигнала	Среднее арифметическое значение выходного сигнала	Значение предела детектирования, полученное при измерении	Максимальное допустимое значение предела детектирования

Инд. № подл. Подп. и дата  
 Инв. № дубл.  
 Взам. инв. №  
 Подп. и дата  
 Инв. № подл.

3. Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Значение выходного сигнала	Среднее арифметическое значение выходного сигнала	Среднее квадратическое отклонение выходного сигнала

4. Определение изменения выходных сигналов за 48 ч непрерывной работы

Значение выходного сигнала	Среднее арифметическое значение выходного сигнала	Значение по паспорту	Действительное значение

5. Определение погрешности коэффициента деления выходного сигнала

Номинальное значение коэффициента деления	Значение напряжения, мВ	Показание потенциометра; КСП4, мм	Погрешность коэффициента деления, %

Заклечение по результатам поверки \_\_\_\_\_

Выдано свидетельство (извещение о непригодности)

№ \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 19 \_\_\_\_ г.

Поверку проводил \_\_\_\_\_

ПОДПИСЬ

" " \_\_\_\_\_ 19 \_\_\_\_ г.

Исп. и дата

Исп. № дубл.

Взам. инв. №

Коды в дтз

Исп. № подл.

МЕТОДИКА ПОДБОРА РАСХОДОВ  
ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ГАЗОВ

Для достижения максимальной селективности или чувствительности ПВД к конкретному веществу целесообразно подобрать оптимальные величины расходов вспомогательных газов (водорода и воздуха). Изменение величин расходов производится в пределах, указанных в 214.2.840.030 ТО, номинальные значения указаны в табл.1 настоящего приложения. Задавая поочередно различные комбинации величин расходов водорода и воздуха на каждый из них измеряют величину шума ПВД, величину отклика анализируемого вещества (по результатам трех анализов и неизменной концентрации вещества) и величину отклика от растворителя или другого вещества, по отношению к которому необходимо добиться максимальной селективности. Результаты измерений заносят в таблицу, по которой и определяется оптимальный режим анализа для конкретного вещества. При подборе оптимальных режимов детектирования ПВД следует учесть также наличие зависимости чувствительности и селективности детектора от его температуры, которая также может быть подобрана экспериментально, и объема пробы.

Таблица 1

Наименование		Расход вспомогательного газа, см <sup>3</sup> .мин <sup>-1</sup>		
Модуль	Детектор	Вспомогательный газ	Рабочий   При поджиге (задается автоматически)	
Насадочный МН	-	водород	125	300
		воздух	650	рабочий
Капиллярный МК	ПВД	водород	30	80
		воздух	300	рабочий
то же	ПВД	водород	65	120
		воздух	75	100
то же	ПВД+ПВД	водород	95	200
		воздух	380	рабочий

Изм. № дубл. Инв. № дубл. Изм. инв. № Подп. и дата

